

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07241948 A**

(43) Date of publication of application: **19 . 09 . 95**

(51) Int. Cl

**B32B 5/18**  
**B32B 25/08**  
**B32B 27/32**  
**// B60R 13/02**

(21) Application number: **06032242**

(22) Date of filing: **02 . 03 . 94**

(71) Applicant: **SEKISUI CHEM CO LTD**

(72) Inventor: **OGASA MASAO**  
**TONO MASAKI**  
**SHIBAYAMA KOICHI**

(54) **FIRE RETARDANT POLYOLEFINIC LAMINATE**

(57) Abstract:

**PURPOSE:** To enhance the fire retardancy by providing a skin layer using a specific polypropylene resin indoor a polyolefinic elastomer and a foam layer composed of a specific resin compsn.

**CONSTITUTION:** A laminate is constituted of a skin layer with a thickness of 0.1-1mm consisting of a polyolefinic elastomer and/or a polypropylene resin characterized by

that a wt. average mol.wt. is 80000-50,0000 and a resin elution amt. up to 0°C by a cross fractionation method is 25-75wt.% per the total amt. of a polypropylene resin and resin elution amts. within temp. ranges above 80-100°C and above 100-125°C are respectively 5-45, 2 45 and 2-40wt.% and a polyolefinic foam layer with a thickness of 0.5-5mm composed of a resin compsn. consisting of 0-85wt.% of a polypropylene resin and 100-15wt.% of a polyethylene resin.

**COPYRIGHT: (C)1995,JPO**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-241948

(43) 公開日 平成7年(1995)9月19日

(51) Int.Cl. <sup>9</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B	5/18			
	25/08			
	27/32	E 8115-4F		
// B 6 0 R	13/02	Z		

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願平6-32242

(22) 出願日 平成6年(1994)3月2日

(71) 出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72) 発明者 小笠 真男

大阪府高槻市天神町1-9-17-302

(72) 発明者 戸野 正樹

大阪府高槻市八丁西町3-19-33

(72) 発明者 柴山 晃一

滋賀県大津市柳川2-4-7-504

(54) 【発明の名称】 難燃ポリオレフィン系積層体

(57) 【要約】

【目的】 可塑化PVC代替となる表皮材層と、発泡体層とが積層された積層体の両層に、窒素化合物およびリン化合物からなる混合難燃化合物を含有させることにより、この表皮材層および発泡体層の望ましい特性を損なうことなく難燃性を付与できるポリオレフィン系積層体を提供する。

【構成】 第1層としての、ポリオレフィン系エラストマーおよび/または所定のポリプロピレン系樹脂からなり、その厚みが0.1~1mmである表皮材層と、第2層としての、ポリプロピレン系樹脂0~85重量%およびポリエチレン系樹脂100~15重量%からなる樹脂組成物の発泡体からなり、その厚みが0.5~5mmである発泡体層と、を有する難燃ポリオレフィン系積層体であって、この表皮材層および発泡体層のそれぞれに、窒素化合物およびリン化合物からなる混合難燃化合物が特定量で含有されている難燃ポリオレフィン系積層体。

## 【特許請求の範囲】

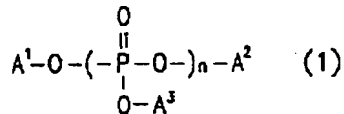
【請求項1】 第1層として、ポリオレフィン系エラストマー、および／または重量平均分子量が80,000～500,000の範囲内にあり、クロス分別法による0℃までの樹脂溶出量が全ポリプロピレン系樹脂量の25～75重量%であり、0℃を超えて80℃以下の温度範囲における樹脂溶出量が全ポリプロピレン系樹脂量の5～45重量%であり、80℃を超えて100℃以下の温度範囲における樹脂溶出量が全ポリプロピレン系樹脂量の2～45重量%であり、100℃を超えて125℃以下の温度範囲における樹脂溶出量が全ポリプロピレン系樹脂量の2～40重量%である組成を有するポリプロピレン系樹脂からなり、その厚みが0.1～1mmである表皮材層と、

第2層として、ポリプロピレン系樹脂0～85重量%およびポリエチレン系樹脂100～15重量%からなる樹脂組成物の発泡体からなり、その厚みが0.5～5mmである発泡体層と、を有する難燃ポリオレフィン系積層体であって、

該表面材層および発泡体層のそれぞれに、窒素化合物およびリン化合物からなる混合難燃化合物が含有されており、各層を構成する樹脂組成物100重量部に対して、混合難燃化合物が該表面材層で5～100重量部、そして該発泡体層で25～100重量部の割合で含有されている難燃ポリオレフィン系積層体。

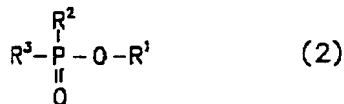
【請求項2】 前記リン化合物が、下式(1)または(2)で表される請求項1に記載の難燃ポリオレフィン系積層体：

## 【化1】



(式中、nは20以上の整数であり、A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>、およびA<sup>3</sup>は同一であるか、または異なり、それぞれ独立して、H、NH<sub>2</sub>、またはCONH<sub>2</sub>である。但し、A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>、およびA<sup>3</sup>が、すべてHまたはCONH<sub>2</sub>であることはない。)

## 【化2】



(式中、R<sup>1</sup>は、水素、もしくは炭素原子1～16個を有する直鎖状または分岐状のアルキル基またはアリール基であり、

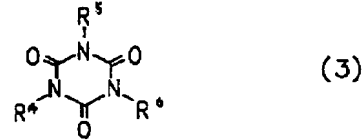
R<sup>2</sup>は、水酸基、水素、もしくは炭素原子1～16個を有する直鎖状または分岐状のアルキル基、アルコキシ基、アリール基またはアリールオキシ基であり、

R<sup>3</sup>は、水素、もしくは炭素原子1～16個を有する直

鎖状または分岐状のアルキル基またはアリール基である。)

【請求項3】 前記窒素化合物が、下式(3)で表される請求項1または2に記載の難燃ポリオレフィン系積層体：

## 【化3】



(式中、R<sup>4</sup>～R<sup>6</sup>は、それぞれ独立して、水素、または炭素原子1～16個を有するヒドロキシルアルキル基、ジヒドロキシルアルキル基、ヒドロキシアリール基またはジヒドロキシアリール基である。)

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、特定のポリプロピレン系樹脂および／またはポリオレフィン系エラストマーを用いた表皮材層およびポリオレフィン系樹脂の発泡体層を有する積層体に関する。さらに詳しくは、表皮材層と発泡体層との両方に、窒素化合物およびリン化合物からなる混合難燃化合物を含有させてなる難燃ポリオレフィン系積層体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、自動車などの天井、ドア、インストルメントパネル内装材としては、表面にエンボス、シボ加工などが施された可塑化ポリ塩化ビニル樹脂(以下、可塑化PVCという)層で形成したものがあり、さらにこの可塑化PVC層に架橋型発泡体層や、内装用骨材層を積層して形成したものが一般的に使用されてきた。例えば、特開平4-219230号公報では、シボ加工が施された熱可塑性合成樹脂からなるシート層と、発泡体層と、PVCを含む熱可塑性のある繊維を用いる繊維層とからなる積層体が開示されている。しかしながら、近年、環境問題などより塩素を含む可塑化PVCの使用が、特に自動車業界において自粛されつつある。

【0003】 そこで近年では、可塑化PVCの代わりに各種熱可塑性エラストマーが使用されるようになってきた。例えば、特公平1-14023号公報および特公平3-25346号公報には、ポリオレフィン系樹脂と、過酸化物により部分架橋されたエチレン-α-オレフィン系共重合体ゴムと、のブレンド体が開示されている。また、特開平4-320838号公報および特開平4-334445号公報には、熱可塑性エラストマーからなる層と超高分子量ポリオレフィンからなる層とから構成される積層体が開示されている。特開平5-4307号公報では、有機ペルオキシドの存在下で動的に熱処理されて部分的に架橋されたグラフト変性ポリオレフィン系

エラストマーからなる層と超高分子量ポリオレフィンからなる層とから構成されている積層体が開示されている。

【0004】しかしながら、これらの積層体においては、ハロゲンを全く含有させないことが特徴であるため、従来使用していたハロゲン系の難燃剤が全く使用できず、ノンハロゲン難燃剤の開発が近年要望されている。

【0005】ところで、従来使用の難燃剤としては、例えば、臭素系難燃剤および三酸化アンチモンの複合系難燃剤がよく用いられている。一般的にこれらのハロゲン系難燃剤はその効果が大きく、ノンハロゲン難燃剤で難燃性を達成するには、例えば、特開昭49-5171号公報および特開平3-269029号公報に開示されているように、水酸化マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウムなどの無機物を添加する試みがなされている。しかし、ポリオレフィンのような易燃性である材料に十分な難燃性を付与するには、多量の上記無機物を添加する必要があり、この場合にポリオレフィンの発泡ができなかったり、表皮材層の機械的物性を低下させたりする問題があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明では、特定のポリプロピレン系樹脂および／またはポリオレフィン系エラストマーを使用することで提供される、可塑化PVC代替となる表皮材層と、特定のポリオレフィン系樹脂配合比率の樹脂組成物の発泡体からなる発泡体層とが積層された積層体の両層に、窒素化合物およびリン化合物からなる混合難燃化合物を含有させることにより、表皮材層および発泡体層の望ましい特性を損なうことなく難燃性を付与できるポリオレフィン系積層体を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】かくして、本発明の難燃ポリオレフィン系積層体は、第1層として、ポリオレフィン系エラストマー、および／または重量平均分子量が80,000～500,000の範囲内にあり、クロス分別法による0℃までの樹脂溶出量が全ポリプロピレン系樹脂量の25～75重量%であり、0℃を超えて80℃以下の温度範囲における樹脂溶出量が全ポリプロピレン系樹脂量の5～45重量%であり、80℃を超えて100℃以下の温度範囲における樹脂溶出量が全ポリプロピレン系樹脂量の2～45重量%であり、100℃を超えて125℃以下の温度範囲における樹脂溶出量が全ポリプロピレン系樹脂量の2～40重量%である組成を有するポリプロピレン系樹脂からなり、その厚みが0.1～1mmである表皮材層と、第2層として、ポリプロピレン系樹脂0～85重量%およびポリエチレン系樹脂100～15重量%からなる樹脂組成物の発泡体からなり、その厚みが0.5～5mmであるポリオレフィン系

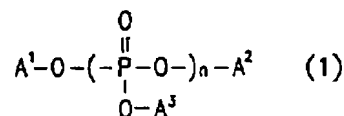
発泡体層と、を有する。

【0008】上記表皮材層および発泡体層のそれぞれに、窒素化合物およびリン化合物からなる混合難燃化合物を含有し、各層を構成する樹脂組成物100重量部に対して、混合難燃化合物を、上記表皮材層で5～100重量部、そして上記発泡体層で25～100重量部の割合で含有する。

【0009】好ましい実施態様では、本発明の難燃ポリオレフィン系発泡体は、上記リン化合物が下式(1)または(2)で示される構造を有する。

【0010】

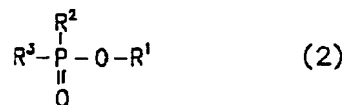
【化4】



【0011】(式中、nは20以上の整数であり、A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>、およびA<sup>3</sup>は同一であるか、または異なり、それぞれ独立して、H、NH<sub>2</sub>、またはCONH<sub>2</sub>である。但し、A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>、およびA<sup>3</sup>が、すべてHまたはCONH<sub>2</sub>であることはない。)

【0012】

【化5】

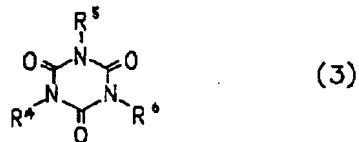


【0013】(式中R<sup>1</sup>は、水素、もしくは炭素原子1～16個を有する直鎖状または分岐状のアルキル基またはアリール基であり、R<sup>2</sup>は、水酸基、水素、もしくは炭素原子1～16個を有する直鎖状または分岐状のアルキル基、アルコキシ基、アリール基またはアリールオキシ基であり、R<sup>3</sup>は、水素、もしくは炭素原子1～16個を有する直鎖状または分岐状のアルキル基またはアリール基である)。

【0014】好ましい実施態様では、本発明の難燃ポリオレフィン系積層体は、上記窒素化合物が下式(3)で示される構造を有する。

【0015】

【化6】



【0016】(式中R<sup>4</sup>～R<sup>6</sup>は、それぞれ独立して、水素、もしくは炭素原子1～16個を有するヒドロキシアリル基、ジヒドロキシアリル基、ヒドロキシアリール基またはジヒドロキシアリール基である。)

以下、本発明を詳細に説明する。

【0017】本発明の難燃ポリオレフィン系積層体は、第1層としての表皮材層と、第2層としてのポリオレフィン系発泡体層とが積層されて形成される。

【0018】本発明における表皮材層は、ポリオレフィン系エラストマーおよび／または特定のポリプロピレン系樹脂を用いて形成される。

【0019】上記ポリオレフィン系エラストマーとしては、ポリオレフィン系樹脂と、有機過酸化物および多官能性モノマー（例えば、ジビニルベンゼンなど）を用いて動的に部分架橋されたエチレン- $\alpha$ -オレフィン系共重合体ゴムと、のブレンド体からなるものが好ましく用いられる。具体的には、三井石油化学社製の「ミラストマー」および住友化学社製の「住友TPE」が例示できる。

【0020】上記特定のポリプロピレン系樹脂は、その重量平均分子量が80,000～500,000の範囲内にあるものである。好ましくは、100,000～450,000である。この重量平均分子量が80,000未満では、得られる積層体の強度に問題を生じ、500,000より大きい場合には、押し出し成形性および内装材として用いる場合の形成伸展性に欠ける。

【0021】本発明で用いたクロス分別法による樹脂の溶出量の測定は以下のように行われる。ポリプロピレン系樹脂をまず140℃あるいはポリプロピレン系樹脂が完全に溶解する温度の $\alpha$ -ジクロロベンゼンに溶解し、一定速度で冷却し、予め用意した不活性担体表面に薄いポリマー層を結晶性の高い順および分子量の大きい順に生成させる。次に、この生成したポリマー層を連続または段階的に昇温し、順次溶出した成分の濃度を検出し、その組成分布（結晶性分布）を測定する（温度上昇溶離分別）。同時に、その成分について高温型GPCにより分子量および分子量分布を測定する。例えば、上記の温度上昇溶離分別（TREF=Temperature Rising Elution Fractionation）部分と高温GPC（SEC=Size Exclusion Chromatograph）部分とをシステムとして備えているクロス分別クロマトグラフ装置（CFC-T150A型：三菱油化社製）が使用され得る。

【0022】上記表皮材層を形成するのに用いられるポリプロピレン系樹脂は、上記クロス分別法による0℃までの樹脂溶出量が全ポリプロピレン系樹脂量の25～75重量%であり、好ましくは30～75重量%である。この溶出量が25重量%未満では、得られる表皮材層の柔軟性および風合いが低下し、75重量%より大きくなると、強度が強くなりすぎ、伸展性などに問題を生じる。

【0023】0℃を超えて80℃以下の温度範囲における樹脂溶出量は、全ポリプロピレン系樹脂量の5～45重量%であり、好ましくは8～43重量%である。この溶出量が5重量%未満になると、得られる表皮材層の柔

軟性が低下し、45重量%より大きいと、伸展性に問題が生じる。

【0024】80℃を超えて100℃以下の温度範囲における樹脂溶出量は、全ポリプロピレン系樹脂量の2～45重量%であり、好ましくは2～40重量%である。この溶出量が2重量%未満では、得られる表皮材層の伸展性が低くなり、45重量%より大きくなると、風合いおよび柔軟性が低下する。

【0025】100℃を超えて125℃未満の温度範囲における樹脂溶出量は、全ポリプロピレン系樹脂量の2～40重量%であり、好ましくは2～35重量%である。この溶出量が2重量%未満では、得られる表皮材層の強度が低下し、40重量%より大きくなると、風合いおよび柔軟性に欠ける。

【0026】上記ポリプロピレン系樹脂は、例えば以下のような多段重合法により製造される。まず、第1段階として、チタン化合物触媒およびアルミニウム化合物触媒の存在下においてプロピレンモノマーおよび必要に応じてプロピレン以外の $\alpha$ -オレフィンモノマーを用いて重合を行い、第1のポリプロピレン系樹脂を得る。このポリプロピレン系樹脂はプロピレン単独重合体、プロピレン-エチレン共重合体、プロピレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体などであり得る。第2段階として、前記のチタン化合物触媒およびアルミニウム化合物触媒を含有したままで、チタン含有ポリプロピレン系樹脂と上記化合物存在下で、オレフィンモノマー（例えば、エチレン、プロピレン、または $\alpha$ -オレフィン）とを共重合させて、第2の共重合樹脂を得る。この2段階反応により得られる第2の共重合樹脂は、プロピレン-エチレン共重合体、プロピレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体、またはエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体であり得る。以下同様に目的に応じて多段階の共重合反応を行い得る。 $\alpha$ -オレフィンとしては、C<sub>4</sub>以上の脂肪族炭化水素化合物を言い、例えば、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、4-メチル1-ペンテン、1-オクテンなどが挙げられる。この製造方法の特徴は、重合を1段階で終了するのではなく、2段階以上の多段重合を行うことにある。このことにより、複数の種類のポリマーを続けて作り上げることが可能であり、通常のポリマーブレンドとは全く異なる、分子レベルでのブレンドタイプの共重合体が生成される。

【0027】通常、ポリマーブレンドの場合、柔軟性と伸縮性を向上させるには、ブレンドするゴム成分の分子量を上げるのが1つの方法である。本発明に用いられるポリプロピレン系樹脂の場合、このゴム成分にあたるのは上記の2段階以降の反応で生成する成分（プロピレン-エチレン、プロピレン- $\alpha$ -オレフィン、エチレン- $\alpha$ -オレフィン）であり、この成分は分子量が高いため、熔融粘度が高い。このゴム成分は上記の多段重合法を用いることにより、第1段階で得られるポリプロピレ

ン樹脂中に微分散させることができる。しかし、通常の押出機などを用いたブレンド法では、このように分子量の高いゴム成分を用いると、熔融粘度が高いため、本発明で用いられるポリプロピレン系樹脂のような微分散モルフォロジーを有する樹脂は作製し得ない。さらに、従来の反応により得られるポリプロピレン系のブロック共重合体のような樹脂では、共重合されるエチレン、 $\alpha$ -オレフィンなどのブロック成分は、主成分であるポリプロピレンに対してその製造プロセス上、約50重量%程度含有させるのが限界であり、通常その含有量は30重量%までである。このためポリプロピレン系樹脂において、可塑化PVCのような柔軟性を実現するのは非常に困難であった。しかし上記のような方法を用いれば、前記の共重合成分を約80~95重量%まで含有させることが可能となり、可塑化PVCと同様な物性を有するポリプロピレン系樹脂が得られる。

【0028】このような製造方法としては例えば、特開平4-224809号公報に記載の方法がある。この方法ではチタン化合物としては、例えば三塩化チタンと塩化マグネシウムとを共粉砕し、これをオルトチタン酸n-ブチル、2-エチル-1-ヘキサノール、p-トルイル酸エチル、四塩化ケイ素、フタル酸ジイソブチルなどで処理して得られる、平均粒子径15 $\mu$ mの球状固体チタン触媒が用いられている。この方法ではさらに重合槽に電子供与体としてケイ素化合物、特にジフェニルジメトキシシランを添加し、さらにヨウ化エチルも添加している。さらに、特開平3-97747号公報にはチタン化合物として、塩化マグネシウムとアルコールの付加物を四塩化チタンおよび電子供与体で処理したものをを用いることが記載されている。これらの方法の他にも、例えば、特開平4-96912号公報、同4-96907号公報、同3-174410号公報、同2-170803号公報、同2-170802号公報、同3-205439号公報、および特開昭61-42553号公報などに、このような製造方法の記載がある。本発明の難燃ポリオレフィン系積層体を形成するポリプロピレン系樹脂を製造する際には、上記のような、公知の任意の方法が使用し得る。このような製造方法により得られる実際の樹脂としては徳山曹達社の「PER」およびハイモント社の「キャタロイ」（キャタロイプロセスにより重合されたポリプロピレン系樹脂；プロファックス）などが挙げられる。これらはいずれも本発明に用いられ得る。

【0029】上記表皮材層は、その厚みが0.1~1mmであり、好ましくは0.15~0.8mmである。この範囲内に厚みがない場合には、望ましい表皮材層の強度や風合いが得られない。

【0030】上記表皮材層は、一般に使用される金型Tダイであればいずれによっても成形され、場合によっては共押し出し成形され得る。この場合、フィードブロックダイ、マルチマニホールダイ、マルチスロットルダイ

などが例示でき、いずれを使用してもよい。

【0031】上記表皮材層は、コートハンガータイプのTダイ、あるいは3種5層のフィードブロックダイ、2種2層のマルチマニホールタイプのダイなどの多層押し出し金型を用いることにより、単一層か、あるいは本発明における表皮材層に用いられる、ポリオレフィン系エラストマーとクロス分別法により特定されるポリプロピレン系樹脂などとを必要に応じて多層にしたり、さらに他のオレフィン系樹脂を被覆化することができる。また、押し出す時には表皮材層の表面に、必要に応じてエンボス加工、シボ加工などが施されてもよい。

【0032】さらに本発明における表皮材層には、そのノンハロゲン難燃性を妨げない範囲で、その耐傷付性の向上のためにアクリル系樹脂またはウレタン系樹脂からなるトップコートを実施したり、表皮材層の意匠性を高めるために印刷をコーティングすることができる。

【0033】本発明における第2層としての発泡体層は、ポリプロピレン系樹脂0~85重量%およびポリエチレン系樹脂100~15重量%からなる樹脂組成物の発泡体からなる。

【0034】上記発泡体層をポリプロピレン系樹脂を用いて形成する場合、用いられるポリプロピレン系樹脂は、プロピレン単独重合体、プロピレンを主成分とする共重合体、およびこれらの混合物のいずれでもよい。また、発泡適性を向上させる（発泡時の樹脂熔融粘度を制御[UP]する）ため、このポリプロピレン系樹脂は、広い分子量分布を持たせたり、あるいは長鎖の分岐構造が導入されたものでもよい。

【0035】上記共重合体としては、プロピレンを85重量%以上含有するプロピレン-エチレン共重合体およびプロピレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体などを挙げることができる。この場合、 $\alpha$ -オレフィンとしては、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテンなどが例示される。

【0036】上記ポリプロピレン系樹脂は、好ましくは、そのメルトインデックス（以下、「MI」と略記；ASTM D1238により測定）が0.2~2.0である。ポリプロピレン系樹脂のMIが0.2未満では、発泡体層のシート化が困難になり、MIが2.0より大きくなると、耐熱性が悪くなる。

【0037】上記発泡体層で用いられるポリエチレン系樹脂としては、ポリエチレン単独重合体、エチレンを主成分とする共重合体、およびこれらの混合物のいずれでもよい。ポリエチレン単独重合体としては、直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）、低密度ポリエチレン（LDPE）、超低密度ポリエチレン（VLDPE、ULDPE）、中密度ポリエチレン（MDPE）、高密度ポリエチレン（HDPE）などが例示される。

【0038】上記共重合体としては、例えば、エチレン

を80重量%以上含むエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体が挙げられる。この場合、 $\alpha$ -オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘプテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどが例示される。

【0039】さらに、 $\alpha$ -オレフィン以外の共重合体として、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-エチルアクリレート共重合体などを単独で用いたり、あるいは併用して用いても良い。

【0040】上記ポリエチレン系樹脂は、好ましくは、そのMIが0.1~40である。そのMIが0.1未満であると、発泡体層をシート化した際に外観上問題を生じ、MIが40を超えると、強度的に問題を生じる。

【0041】本発明における発泡体層では、上記ポリプロピレン系樹脂の存在する量は、0~85重量%であり、これが85重量%を超えると、発泡体層の柔軟性が失われるため好ましくない。

【0042】本発明における発泡体層を構成するのに用いられる発泡体は、十分な強度および成形性を得るために、十分な架橋度を有する必要がある。この架橋度は、120℃におけるキシレン抽出残留分値で表される。発泡体は、このキシレン抽出残留分値が、20~80重量%の範囲内にあることが望ましい。キシレン抽出残留分値が、20重量%未満になると、発泡体層の積層時に気泡が溶融流動するため、積層が困難となり、80重量%を超えると、得られる発泡体層は柔軟性に劣る。

【0043】上記発泡体は、最終的に得られる発泡体層の耐熱性、発泡方法などの必要に応じて、架橋を施してもよい。一般的な架橋方法としては、樹脂中に混合した過酸化物などのラジカル発生剤を加熱分解させて架橋させる方法、電離性放射線の照射による架橋、架橋助剤としての多官能性モノマー存在下での過酸化物あるいは電離性放射線による架橋、シラン架橋などが挙げられる。

【0044】上記発泡体に架橋を施す場合、架橋助剤が用いられ得る。本発明で用いる架橋助剤は、多官能性モノマーであって、電子線、放射線、あるいは過酸化物によって橋かけ反応を起こすものであればいずれでもよく、2種類またはそれ以上を混合して用いてもよい。その代表的な例としては、ビニル基またはアリル基を1分子中に1個あるいはそれ以上含有する芳香族または脂肪族の化合物、およびアクリロイルオキシ基またはメタクリロイルオキシ基を1個あるいはそれ以上含有する化合物が挙げられる。

【0045】上記架橋助剤としては、例えば、ジビニルベンゼン、ジアリルベンゼン、ジビニルナフタレン、トリメチロールプロパントリメタクリレート、エチルビニルベンゼン、1,9-ノナンジオールジメタクリレート、1-ノナンアルコールモノメタクリレート、1,6-ヘキサジオールメタクリレート、2,2-ビス[4-(アクリロキシジエトキシ)フェニル]プロパン、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸トリアリルエステ

ル、1,2-ベンゼンジカルボン酸ジアリルエステル、1,3-ベンゼンジカルボン酸ジアリルエステル、1,4-ベンゼンジカルボン酸ジアリルエステル、およびこれらの近縁同族体が挙げられる。

【0046】上記架橋助剤は、通常、発泡体層を形成する樹脂組成物100重量部に対し、0.05~10重量部の割合で配合される。0.05重量部未満では、架橋が不十分で、均質な発泡体が得られず、高温での強度が不十分になる。架橋助剤の配合割合が10重量部を超えると、架橋密度が上がりすぎて、成形性に問題を生じる。

【0047】発泡体層を形成する樹脂組成物に対するポリエチレン系樹脂の割合が80重量%を超える場合には、架橋助剤はなくてもよい。これはポリエチレン系樹脂の自己架橋性によるため、架橋助剤なしでも電子線照射などの架橋手段を施すことにより十分な架橋体が得られるからである。

【0048】上記ラジカル発生剤としては、一般に用いられるものであればいずれでもよいが、ベンゾイルペルオキシド、オクタノイルペルオキシド、デカノイルペルオキシド、アセチルペルオキシド、ターシャリーブチルペルオキシイソブチレート、クメンヒドロペルオキシドなどが挙げられる。

【0049】上記シラン架橋に用いられるシラン架橋剤としては、トリメトキシビニルシラン、トリエトキシビニルシラン、ビニルトリス( $\beta$ -メトキシエトキシ)シラン、 $\gamma$ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、 $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- $\beta$ -(アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -ウレイドプロピルトリエトキシシランなどが挙げられる。さらに、このようなシラン架橋剤は、実際には、上記の過酸化物などのラジカル発生剤を使用して、発泡体層を形成させる樹脂組成物にグラフトし、水、水蒸気などにより水素結合による架橋を施す。この場合、過酸化物により生じるポリオレフィン同士の一部の架橋も含まれることになる。

【0050】上記発泡体は、例えば、発泡体層を形成させる樹脂組成物の加熱に際し、気体を発生する物質を混合し、その物質の加熱、減圧によるガス化または、分解などによりポリマー形成体中に気泡を生じせしめることにより製造される。

【0051】ここで気体発生源となる発泡剤としては、常温常圧で気体であるが樹脂中に分散、溶解した状態で用いられる炭酸ガス、ジフルオロジクロロメタンなど、加熱するとガス化するブタン、ペンタン、メタノール、水など、および加熱により分解ガスを発生するアゾジカルボンアミド、ベンゼンスルホニルヒドラジド、ジニト

ロソペンタメチレンテトラミン、トルエンスルホニルヒドラジド、4, 4-オキシビス(ベンゼンスルホニルヒドラジド)などの熱分解型有機発泡剤が挙げられる。

【0052】上記熱分解型有機発泡剤の配合割合は、上記樹脂組成物100重量部に対して、1~40重量部が好ましい。発泡剤の配合割合が1重量部未満であると、所定の発泡倍率が得られず、40重量部を超えると、部分的に巨大気泡ができるなど、均一な発泡体を得られない。

【0053】本発明における発泡体層は、その見かけ密度が0.02~0.2g/cm<sup>3</sup>の範囲内にあることが望ましい。すなわち、発泡倍率としては5~50倍(c m<sup>3</sup>/g)である。この発泡倍率は、好ましくは10~40倍である。発泡体の密度が0.2g/cm<sup>3</sup>より大きいと、積層体におけるクッション性が得られず、0.02g/cm<sup>3</sup>未満であれば、発泡体層の積層時に気泡破れが生じ、伸展性に欠ける。

【0054】上記発泡体層は、その厚みが0.5~5mmであり、好ましくは1~4mmである。発泡体層の厚みがこの範囲にないと、積層体を内装材として使用する10 場合のクッション性に欠けることとなる。

【0055】上記発泡体層は、まずこの層となる樹脂組成物を構成する各成分を単軸押出機、二軸押出機、パンバリーミキサー、ニーダーミキサー、ロールなどの混練装置を用いて混練し、次いでこの組成物を用いてシート状に形成し、さらに得られたシート状成形体に電離性放射線を照射して架橋させ、熱風炉中で加熱発泡させて得ることができる。これらの照射および発泡操作は連続的に行ってもよいし、バッチ式で行ってもよい。この電離性放射線としては、電子線、γ線、X線、中性子線などが挙げられるが、電子線が最も好ましく用いられ、その照射線量は1~10Mradの範囲が一般的である。

【0056】本発明の難燃ポリオレフィン系積層体を製造する方法としては、例えば、上記説明の方法によって、第1層としての表皮材層を押し出すと同時に、この表皮材層上に第2層としての発泡体層を積層して熱圧着する方法が挙げられる。

【0057】本発明の難燃ポリオレフィン系積層体は、窒素化合物およびリン化合物からなる混合難燃化合物が含有されており、各層を構成する樹脂組成物100重量部に対して、混合難燃化合物が表面材層で5~100重量部、そして発泡体層で25~100重量部の割合で含有されている。この混合難燃化合物の添加量がそれぞれの最小重量部未満(すなわち、表面材層で5重量部未満であり、発泡体層で25重量部未満)であると、求める難燃性が得られないし、最大重量部を超える(すなわち、表面材層で100重量部より多く、発泡体層で100重量部より多い)と、第2層の発泡体層の均一性および発泡倍率が十分でなくなり、また第1層である表皮材層も伸展性および表面性に問題を生じる。また、求める

難燃性をこのポリオレフィン系積層体に発現させるには、好ましくは、この難燃化合物は、表皮材層の樹脂組成物100重量部に対して20重量部以上、発泡体層の樹脂組成物100重量部に対して30重量部以上で含有される。

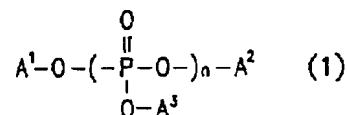
【0058】本発明の難燃ポリオレフィン系積層体では、上記窒素化合物およびリン化合物からなる混合難燃化合物が、表皮材層および発泡体層の両方に添加されている必要がある。また発泡体層への添加量に対する表皮材層への添加量の比が、0.1~4の範囲内で使用することが好ましい。さらに好ましくは、0.1~2程度にて使用する。

【0059】上記の窒素化合物およびリン化合物からなる混合難燃化合物の各層への添加量比がこの範囲外であると、内装用材料における主要難燃性評価(JIS D 1201など)において十分な難燃性が得られない。また、表皮材層に上記混合難燃化合物が少量でも添加されていないと、炎と接した時に、この表皮材層のみが燃焼する事態が発生することがある。

【0060】本発明で用いられるリン化合物は、下式(1)または(2)式で表される化合物を使用することが望ましい。

【0061】

【化7】

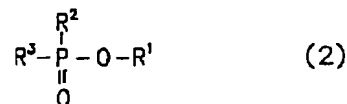


【0062】(式中、nは20以上の整数であり、A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>、およびA<sup>3</sup>は同一であるか、または異なり、それぞれ独立して、H、NH<sub>2</sub>、またはCONH<sub>2</sub>である。但し、A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>、およびA<sup>3</sup>が、すべてHまたはCONH<sub>2</sub>であることはない)。

【0063】上式(1)で表されるリン化合物としては、ポリリン酸アンモニウム、ポリリン酸アミドなどが挙げられる。また、ポリリン酸アンモニウムでは、その重合度が200~1000程度であり、表面がメラミン/ホルムアルデヒド樹脂などで被覆された、易流動性粉末状の、水に難溶性のものも使用できる。

【0064】

【化8】



【0065】(式中、R<sup>1</sup>は、水素、もしくは炭素原子1~16個を有する直鎖状または分岐状のアルキル基またはアリール基であり、R<sup>2</sup>は、水酸基、水素、もしくは炭素原子1~16個を有する直鎖状または分岐状のアルキル基、アルコキシ基、アリール基またはアリールオ



キシ基であり、 $R^3$ は、水素、もしくは炭素原子1～16個を有する直鎖状または分岐状のアルキル基またはアリール基である。

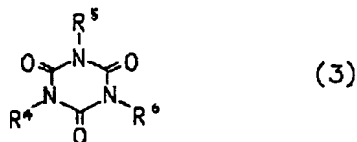
【0066】上式(2)で表される化合物としては、メチルホスホン酸、メチルホスホン酸ジメチル、メチルホスホン酸ジエチル、エチルホスホン酸、プロピルホスホン酸、ブチルホスホン酸、2-メチルプロピルホスホン酸、 $\alpha$ -ブチルホスホン酸、2,3-ジメチルブチルホスホン酸、オクチルホスホン酸、フェニルホスホン酸、ジオクチルフェニルホスホネート、ジメチルホスフィン酸、メチルエチルホスフィン酸、メチルプロピルホスフィン酸、ジエチルホスフィン酸、ジオクチルホスフィン酸、フェニルホスフィン酸、ジエチルフェニルホスフィン酸、ジフェニルホスフィン酸、ビス(4-メトキシフェニル)ホスフィン酸などが挙げられる。これらは単独で用いても、2種類以上の併用でもかまわない。

【0067】さらに本発明では、上記リン化合物以外に、赤リンなども必要に応じて使用できる。また、上記リン化合物との併用も可能である。赤リンとしては、市販のものでよいが、耐湿性、安全性(混練時における自然発火)の点から、赤リン粒子の表面を樹脂でコーティングしたものが好ましい。

【0068】本発明で用いられる窒素含有化合物は、下式(3)で表される化合物が望ましい。

【0069】

【化9】



【0070】(式中、 $R^4 \sim R^6$ は、それぞれ独立して、水素、もしくは炭素原子1～16個を有するヒドロキシアルキル基、ジヒドロキシアルキル基、ヒドロキシアリール基またはジヒドロキシアリール基である)。

【0071】上記窒素含有化合物として用いることのできる化合物の例としては、イソシアヌール酸、モノ(ヒドロキシメチル)イソシアヌレート、ビス(ヒドロキシメチル)イソシアヌレート、トリス(ヒドロキシメチル)イソシアヌレート、モノ(ジヒドロキシメチル)イソシアヌレート、ビス(ジヒドロキシメチル)イソシアヌレート、トリス(ジヒドロキシメチル)イソシアヌレート、モノ(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、ビス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、トリス(1,2-ジヒドロキシエチル)イソシアヌレート、トリス(3-ヒドロキシプロピル)イソシアヌレート、トリス(2,3-ジヒドロキシプロピル)イソシアヌレート、トリス(4-ヒドロキシブチル)イソシアヌ

レート、トリス(3,4-ジヒドロキシブチル)イソシアヌレート、トリス(8-ヒドロキシオクチル)イソシアヌレート、トリス(4-ヒドロキシフェニル)イソシアヌレート、トリス(2,4-ジヒドロキシフェニル)イソシアヌレート、トリス(2,3-ジヒドロキシフェニル)イソシアヌレートなどが挙げられる。

【0072】本発明における窒素化合物およびリン化合物の混合難燃化合物は、その両者の混合比が、重量比で、リン化合物：窒素化合物=90～50：10～50の範囲で使用することが好ましい。両化合物の混合比がこの範囲内ないと、両化合物間の相乗効果が不十分となり、求める難燃性が得られ難い。

【0073】さらに本発明では、難燃ポリオレフィン系積層体を構成する、第1層としての表皮材層の伸展性や柔軟性を妨げない範囲で、また第2層としての発泡体層の発泡性およびその物性を低下させない範囲で、上記混合難燃化合物に加えて、水和金属水酸化物などの難燃助剤を加えてもよい。この水和金属水酸化物としては、公知のものでよく、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、ドーソナイトなどが挙げられる。

【0074】これら難燃助剤の添加量は、配合する主な難燃剤の量によって異なるが、積層体を構成する各層である樹脂組成物100重量部に対し、100重量部以下が好ましい。この範囲を超えると高い難燃性は得られるが、各層の機械的特性が低下し使用に耐えない。

【0075】本発明の難燃ポリオレフィン系積層体を構成する表皮材層および発泡体層には、その目的に応じて、酸化防止剤、安定剤、顔料、金属害防止剤などを配合することができる。

【0076】上記酸化防止剤は、各層を形成する樹脂組成物100重量部に対して、0.1～5重量部の範囲で用いることが好ましい。

【0077】上記安定剤としてはフェノール系、リン系、イオウ系、アミン系の公知のものがいずれも使用できる。この安定剤として具体的に化合物を例示すると、フェノール系では トリス(3,5-ジ- $\alpha$ -ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、テトラキス[メチレン-3-(3',5'-ジ- $\alpha$ -ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、プロピルガレートなど、リン系ではトリフェニルホスファイト、9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナンスレン-10-オキサイド、2,2-メチレンビス(4,6-ジ- $\alpha$ -ブチルフェニル)オクチルホスファイトなど、イオウ系ではジラウリル-3,3'-チオジプロピオン酸エステル、ビス[2-メチル-4-(3-n-ドデカニルチオプロピオニルオキシ)-5- $\alpha$ -ブチルフェニル]スルフィド、ラウリルステアリル-3,3'-チオジプロピオン酸エステルなどが挙げられる。これらは、単独で用いても、2種類以上の併用で

もかまわない。

【0078】さらに本発明では、この積層体を構成する各層の樹脂組成物の物性を損なわない範囲で、表皮材層および発泡体層の両層に、充填剤、帯電防止剤、安定剤、架橋剤、滑剤、軟化剤、顔料などが添加されていてもよい。

【0079】本発明の難燃ポリオレフィン系積層体は、さらに内装用骨材の層が積層されていてもよい。

【0080】上記内装用骨材としては、例えば、一定形状に成形された木質材料がアクリロニトリル-ブタジエンスチレン樹脂、ポリオレフィン系樹脂、フェノール系樹脂などに含浸されてなる成形体；ポリプロピレン系樹脂、ポリエステル系樹脂および紙が複合されてなる成形体などが挙げられる。

【0081】これらの内装用骨材についても、本発明で用いた混合難燃化合物を必要に応じて添加しても良い。特に骨材としてポリオレフィン系樹脂（特にポリプロピレン系樹脂）を使用する場合、例えば、自動車内装材としての形状をもつコールドプレス金型において、その下型に熔融したポリオレフィン系樹脂を押し出し、ここに表皮材層と発泡体層とが積層された多層シートを配置し、同時にプレスすることにより内装用骨材層を一体化する方法、同じく上記難燃ポリオレフィン系積層体に発泡体層側から、そして熔融したポリオレフィン系樹脂を射出成形しながらプレスする方法などが検討されている。

【0082】このようなプレスによる成形においては、その成形性が妨げられない範囲で、本発明で用いた混合難燃化合物を添加することが望ましい。

【0083】以上のようにして得られた表皮材層および発泡体層は、それぞれ柔軟性、耐熱性、成形性、そして難燃性に優れ、さらに発泡体層は、発泡性、クッション性にも優れる。従ってこれらを積層することにより、難燃性を有し、かつ上記特性を有する難燃ポリオレフィン系積層体を提供でき、さらに各種内装用骨材の層を積層することにより、内装用に適した積層体をも提供することができる。

【0084】

【実施例】以下実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0085】本発明の実施例および比較例で得られた表皮材層、発泡体層、および積層体の評価は以下に記載する方法によって行った。

【0086】（表皮材層）

1. 外観：表面シボ加工時に目視で、膨れ、表面荒れ、つや発生などが確認されない場合に○、少しでも認められる場合には×とした。

【0087】2. 風合い：手触りにより判断した。

【0088】3. 伸展性・耐熱性：10mm×150mmの短冊状サンプルを、恒温槽付きテンシロン（オリエ

ンテック社製）で、80℃における伸び挙動を観察し、100%伸張時の外観で判断した。表面荒れまたはネッキング現象が発現する場合を×とし、何の変化もない場合を○とした。

【0089】（発泡体層）

1. 外観：表面気泡破れおよび表面凹凸が、目視において全く確認されない場合を○、それ以外を×とした。

【0090】2. 倍率：JIS K7112により測定し、その逆数を倍率（ $\text{cm}^2/\text{g}$ ）とした。

【0091】3. 架橋度：ポリオレフィン系樹脂発泡体を0.1g採取してその気泡を潰し、温度120℃のキシレン50ml中で24時間保持した後、200メッシュの金網を透過させた残存物の乾燥重量（g）をはかり、次式により算出した。

【0092】架橋度（重量%）=（残存物の乾燥重量/0.1g）×100  
（積層体）

1. 難燃性：JIS D1201に準拠して、その積層体の難燃性を評価し、易燃性、遅燃性、自消性として判断した。

【0093】2. 成形性：真空成形用の円柱状メス型金型（直径100mm、 $H/D=0.3$ 、コーナー $R=10\phi$ 、 $H$ ；成型品の深さ（cm）、 $D$ ；成型品の直径（cm）を示す）を用いて150～160℃に加熱し、破れ、膨れ、表面性などの問題がなく成形できれば○とし、何か一つでも問題が生じれば×とした。

【0094】（実施例1）

<発泡体層>共重合されるエチレン成分が3.6重量%で重量平均分子量が430,000であるポリプロピレン70重量%、および直鎖状低密度ポリエチレン（密度0.920）30重量%からなる樹脂組成物100重量部に対し、架橋助剤としてトリメチロールプロパントリメタクリレート1.5重量部および1,9-ノナンジオールジメタクリレート1.5重量部、熱分解型発泡剤12重量部、酸化防止剤として2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール0.3重量部およびジラウリルチオジプロピオネート0.3重量部、金属害防止剤としてメチルベンゾトリアゾール0.5重量部、さらに難燃剤としてポリリン酸アンモニウム24.5重量部およびトリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレート10.5重量部を添加した混合物を2軸押出機を用いて押出し、厚み1.1mmのシート層を得た。さらにそのシート層に電離性放射線を800kVの加速電圧で2.0Mrad照射して架橋を施した後、その架橋シート層を縦型熱風発泡炉に連続的に供給し発泡させた。発泡条件は熱風および赤外線ヒーターにより270℃に保ち、常圧発泡させた。得られた発泡体層は、その発泡倍率が22.4倍であり、厚み2.5mmであった。この発泡体層の樹脂配合組成は、以下の表1に示される。

【0095】<表皮材層>ポリオレフィン系熱可塑性エ

ラストマー（ミラストマー 9020N；三井石油化学社製）80重量%およびポリプロピレン（ブロック PP MI=2.0；チッソ社製）20重量%からなる樹脂組成物100重量部に対し、難燃剤としてポリリン酸アンモニウム14重量部およびトリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレート6重量部をさらに加えた混合物を、50φの押出機により樹脂温度230℃で、また重量平均分子量が365,000であり、クロス分別法による各温度の樹脂溶出量が以下の表2中の5に示される値であるポリプロピレン系樹脂（キャタロイ NKS-25P；ハイモント社製）を、65φの押出機により樹脂温度230℃で、2層で共押し出した。ここで用いた多層押出機は、上記2台の押出機以外に、さらに50φの押出機を備え、かつTダイ金型およびフィードブロックを有するので、本実施例の2層シート作製においては、この50φの押出機1台を停止して実施した。表皮材層の樹脂は、以下の表2に示される。

【0096】押出して、出てきた熔融状態の表皮材層の上記キャタロイ層側に、上記の発泡体層をすぐに積層し、その状態のまま一對のロールを通過させ、融着させて積層一体化し、シボロールを用いて同時に表皮材層にシボ加工を施して、表皮材層0.2mm+発泡体層2.5mmのシート状の難燃ポリオレフィン系積層体を得た。得られた積層体を構成する表皮材層のうち、ミラストマー成分の層は0.05mmとなり、キャタロイ層は0.15mmとなった。

【0097】さらに、得られたシート状積層体をコールドプレスの金型（金型温度約60℃）内に設置し、下側金型上に樹脂温度約170℃で、内装用骨材としてポリプロピレン樹脂を供給した後、加圧することにより内装用積層体を得た。得られた積層体の組成を、以下の表3に示す。

#### 【0098】（実施例2）

<発泡体層>難燃剤としてホスタフラム AP745（ヘキスト社製 リン化合物：窒素化合物=72：28）を35重量部用いた以外は、すべて実施例1と同様の方法により、厚み2.0mmの発泡体層を得た。この発泡体層の樹脂配合組成は、表1に示される。

【0099】<表皮材層>重量平均分子量が220,000であり、クロス分別法による各温度での樹脂溶出量が以下の表2中の3で示される値を有するポリプロピレン系樹脂（徳山曹達社製：PER-R210E）100重量部に対し、難燃剤としてホスタフラム AP745を20重量部添加し、押出機（口径90mm、L/D=28）により、240℃で熔融混練し、Tダイを用いて厚み0.3mmでシート状に押出して、表皮材層を得た。この表皮材層の樹脂は、表2に示される。上記発泡体層とそのまま積層し、シボロールを用いて約55℃で、この表皮材層上にシボ加工を同時に実施した。

【0100】さらに、自動車ドア用内装骨材として、木

質片をフェノール系樹脂でドアの形に成形したものに接着剤（ポリエステル系接着剤（ハイボン；日立化成ポリマー社製）およびイソシアネート（デスモジュール MR；住友バイエルウレタン社製）を使用）を塗布し、この上に表皮材層と発泡体層との積層体を150℃に予備加熱し、80℃、3Kg/cm<sup>2</sup>の条件で加熱加圧成形することにより、内装用積層体を得られた。得られた内装用積層体の組成は、以下の表3に示す。

【0101】（実施例3～6、比較例1～5）以下、実施例3～6および比較例1～5については、その組成を以下の表3（実施例3～6）および表4（比較例1～5）に示した。

【0102】ここで、実施例3では、得られた難燃ポリオレフィン系積層体をコールドプレスの金型（金型温度約60℃）内に設置し、下側金型上に樹脂温度約170℃で、内装用骨材としてポリプロピレン樹脂を供給した後、加圧することにより内装用積層体を得た。

【0103】ここで、比較例3では、表皮材層と発泡体層とを積層させた後、自動車ドア用内装骨材として、木質片をフェノール系樹脂でドアの形に成形したものに接着剤を塗布し、この上に表皮材層と発泡体層との積層体を150℃に予備加熱し、80℃、3Kg/cm<sup>2</sup>の条件で加熱加圧成形することにより、内装用積層体を得られた。

#### 【0104】（実施例7）

<発泡体層>密度0.92g/cm<sup>3</sup>、MI=3.4である低密度ポリエチレン（三菱油化社製、YK-40）からなる樹脂組成物100重量部に対し、熱分解型発泡剤7重量部、酸化防止剤として2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール0.3重量部およびジラウリルチオジプロピオネート0.3重量部、金属害防止剤としてメチルベンゾトリアゾール0.5重量部、さらに難燃剤としてポリリン酸アンモニウム24.5重量部およびトリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレート10.5重量部を添加し、さらにクメンヒドロペルオキシド1.0重量部を添加し、これらの混合物組成物を2軸押出機を用いて過酸化物が分解しない温度（155℃）で押し出し、厚み1.1mmのシート層を得た。さらにそのシート層をペレタイザーにて角ペレットとした。得られたペレットを密閉できる2.0mm厚の金型にその充填率が90%以上になるように入れ、180℃に加熱したホットプレスで10分間150kg/cm<sup>2</sup>に加圧下加熱して架橋シート層とした。得られた架橋シート層をオープンに入れ、温度250℃で5分間自由に発泡させた。得られた発泡体層は、発泡倍率が28倍であり、厚みが3.5mmであった。この発泡体層の樹脂配合組成を、以下の表1に示す。

【0105】<表皮材層>実施例5と同様の樹脂組成（表2中の5の樹脂；キャタロイ NKS-025P）に、難燃剤としてホスタフラム AP745を25重量部

添加し、PCM-30（池貝機販株式会社製）およびTダイを用いて、約230℃で、幅200mm、厚み0.3mmのシート層として押し出し、上記ポリエチレン発泡体層の上にそのまま積層し、シボロールを用いて約55℃で、この表皮材層にシボ加工を同時に実施した。但し、この場合の発泡体層の大きさは幅250mm、長さ500mmであり、これを10枚用意して難燃ポリオレフィン系積層体を作製した。得られた積層体の組成を、以下の表3に示す。

【0106】（実施例8）

＜発泡体層＞本実施例の発泡体層は、実施例1と同様の組成を有する樹脂を用いて、実施例1と同様の方法を用いて形成し、実施例1と同様の難燃剤を添加した。得られた発泡体層は、その発泡倍率が22.4倍であり、厚み2.5mmであった。

【0107】＜表皮材層＞ポリオレフィン系熱可塑性エラストマー（ミラストマー9020N：三井石油化学社製）50重量%と、ポリオレフィン系熱可塑性エラストマー（ミラストマー8030N：三井石油化学社製）50重量%とからなる樹脂組成物100重量部に対し、難燃剤としてポリリン酸アンモニウム14重量部およびトリリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレート6重量部をさらに加えた混合物を、押出機により樹脂温度230℃で押し出して、厚み0.2mmの表皮材層を得た。上記発泡体層とそのまま積層し、シボロールを用いて同時に表皮材層上にシボ加工を実施した。

【0108】さらに、得られたシート状積層体をコールドプレスの金型（金型温度約60℃）内に設置し、下側金型上に樹脂温度約170℃で、内装用骨材としてポリプロピレン樹脂を供給した後、加圧することにより内装

用積層体を得た。得られた積層体の組成を、以下の表3に示す。

【0109】（実施例9）

＜発泡体層＞本実施例の発泡体層は、実施例1と同様の組成を有する樹脂を用いて、実施例1と同様の方法を用いて形成し、実施例1と同様の難燃剤を添加した。得られた発泡体層は、その発泡倍率が22.4倍であり、厚み2.5mmであった。

【0110】＜表皮材層＞ポリオレフィン系熱可塑性エラストマー（ミラストマー8030N：三井石油化学社製）60重量%と、重量平均分子量が240,000であり、クロス分別法による各温度での樹脂溶出量が以下の表2中の6で示される値を有するポリブレン系樹脂

（ハイモント社製：キャタロイ FX7083）40重量%とをブレンドさせて得られる樹脂組成物を用いたこと以外は、実施例8と同様にし、厚み0.2mmの表皮材層を得た。上記発泡体層とそのまま積層し、シボロールを用いて同時に表皮材層上にシボ加工を実施した。

【0111】さらに、自動車ドア用内装骨材として、木質片をフェノール系樹脂でドアの形に成形したものに接着剤を塗布し、この上に表皮材層と発泡体層との積層体を150℃に予備加熱し、80℃、3Kg/cm<sup>2</sup>の条件で加熱加圧成形することにより、内装用積層体を得られた。得られた内装用積層体の組成は、以下の表3に示す。

【0112】以下の表1に、本発明の実施例および比較例で用いた発泡体層の樹脂配合組成を、表2に表皮材層の樹脂の種類を示す。

【0113】

【表1】

**及时组成**

[illegible]

【表 2】

23

24

表2: 表皮材

	樹脂種類	配合重量 %	重量平均分子重量 (10 <sup>-4</sup> MP)	クロス分級法による溶出量 (重量%)			
				0℃まで	0~80℃	80~100℃	100~125℃
1	ポリプロピレン系熱可塑性樹脂 (三井石油化学社製) ポリプロピレン: (チャック製)	80	-	-	-	-	-
2	ポリプロピレン系熱可塑性樹脂 (三井石油化学社製) ポリプロピレン: (チャック製)	40	-	-	-	-	-
3	PER「R201E」(徳山曹達社製)	100	22	58.1	21.8	3.7	16.4
4	キタクロイ: 7071712 MIS-032P (ハイモント社製)	100	31.2	49.5	25.0	20.0	5.5
5	キタクロイ: 7071712 MIS-025P (ハイモント社製)	100	36.5	25.0	20.1	8.4	32.3
6	キタクロイ: FX7083 (ハイモント社製)	100	24	30.1	26.7	31.6	2.6
7	キタクロイ: 7071712 MET-011P (ハイモント社製)	100	26	2.5	29.9	67.6	0.0
8	ポリプロピレン: (チャック製) APP XK0235	100	53	2.7	5.1	30.1	62.1
9	ポリプロピレン系熱可塑性樹脂 (三井石油化学社製) ポリプロピレン: 8020N (三井石油化学社製)	50	-	-	-	-	-
10	ポリプロピレン系熱可塑性樹脂 (三井石油化学社製) ポリプロピレン: 8030N (三井石油化学社製)	50	-	-	-	-	-
10	ポリプロピレン系熱可塑性樹脂 (三井石油化学社製) ポリプロピレン: 8030N (三井石油化学社製)	100	-	-	-	-	-

【0115】以下の表3には、本発明の実施例で用いた表皮材層および発泡体層の組成を示す。表中の表皮材層の種類について、2つの樹脂が記載されている実施例は、実施例9を除いて、その2つの樹脂を積層させて形

成した。実施例9の表皮材層は、記載の2つの樹脂をブレンドさせて得た。

【0116】

【表3】

25

26

表3: 実施例

	表皮材層			発泡体層			内装用骨材層			成形の可否	
	種類	厚み (mm)	難燃材の種類	厚み (mm)	架橋 (%)	種類	厚み (mm)	種類	厚み (mm)		
①	表皮材樹脂 1	0.05	7	発泡体 A	4.2	7	2.5	① 17 樹脂	5.0	可	可
②	表皮材樹脂 5	0.15	20	発泡体 A	3.9	35	2.5	① 17 樹脂	5.0	可	可
③	表皮材樹脂 3	0.3	20	発泡体 A	4.0	35	2.5	① 17 樹脂	5.0	可	可
④	表皮材樹脂 2	0.075	25	発泡体 B	5.2	30	3.0	① 17 樹脂	5.0	可	可
⑤	表皮材樹脂 4	0.150	20	発泡体 E	4.4	35	3.0	① 17 樹脂	5.0	可	可
⑥	表皮材樹脂 2	0.05	20	発泡体 C	5.0	30	2.0	① 17 樹脂	5.0	可	可
⑦	表皮材樹脂 4	0.15	40	発泡体 D	5.8	35	3.5	① 17 樹脂	5.0	可	可
⑧	表皮材樹脂 5	0.300	100	発泡体 F	4.2	35	2.5	① 17 樹脂	5.0	可	可
⑨	表皮材樹脂 6	0.175	25	発泡体 A	4.2	35	2.5	① 17 樹脂	5.0	可	可
⑩	表皮材樹脂 9	0.200	20	発泡体 A	4.2	35	2.5	① 17 樹脂	5.0	可	可
⑪	表皮材樹脂 6	0.200	20	発泡体 A	4.2	35	2.5	① 17 樹脂	5.0	可	可
⑫	表皮材樹脂 10	0.200	20	発泡体 A	4.2	35	2.5	① 17 樹脂	5.0	可	可

【0117】表中の難燃剤は、以下に記載の難燃剤を用いた：

ア) ポリリン酸アンモニウム：トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート=7：3

イ) ホスタフラムAP745 (ヘキスト社製)

ウ)  $\epsilon$ -ブチルホスホン酸：トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート=8：2

エ)  $\epsilon$ -ブチルホスホン酸：ビス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート=6：4

オ) 水酸化アルミニウム。

【0118】以下の表4には、本発明の比較例で用いた表皮材層および発泡体層の組成を示す。表中の表皮材層の種類について、2つの樹脂が記載されている実施例

は、その2つの樹脂を積層させて形成した。

【0119】

【表4】

表 4 : 比較例

	表皮材層			発泡体層			内装用骨材層			成形の可否				
	種類	厚み (mm)	難燃材 種類	添加量 重量部	種類	厚み (mm)	架橋 (%)	難燃材 種類	添加量 重量部	種類	厚み (mm)	難燃材 種類	添加量 重量部	可否
①	表皮材樹脂 2	0.05	7	40 重量部	発泡体 A	2.5	4.2	7	3 重量部	樹脂	5.0	7	15 重量部	可
②	表皮材樹脂 4	0.15	1	10 重量部	発泡不可	—	3.6	1	220 重量部	樹脂	—	—	—	—
③	表皮材樹脂 7	0.30	5	25 重量部	発泡体 B	3.0	4.0	7	35 重量部	木質片 + 7,2-4樹脂	7.0	—	—	可
④	表皮材樹脂 8	0.25	1	20 重量部	発泡体 E	3.0	5.0	7	35 重量部	接着剤使用	—	—	—	—
⑤	表皮材樹脂 3	1.0	—	0 重量部	発泡体 C	2.0	4.4	1	30 重量部	—	—	—	—	—

(15)

特開平 7-241948

28

【0120】表中の難燃剤は、表 3 の実施例と同様の難燃剤を用いた。

【0121】以下の表 5 に、本発明の実施例における積層体の評価結果を示す。

【0122】

【表 5】

10

20

30



表5: 実施例(評価結果)

	表皮材層				発泡体層		難燃性	積層体の
	外観	風合	伸縮性	耐熱性	外観	発泡倍率	JIS D1201	成形性
①	○	○	○	○	○	22.4	自消性	良好 ○
②	○	○	○	○	○	18	自消性	良好 ○
③	○	○	○	○	○	25	自消性	良好 ○
④	○	○	○	○	○	30	自消性	良好 ○
⑤	○	○	○	○	○	18	自消性	良好 ○
⑥	○	○	○	○	○	30	自消性	良好 ○
⑦	○	○	○	○	○	28	自消性	良好 ○
⑧	○	○	○	○	○	22.4	自消性	良好 ○
⑨	○	○	○	○	○	22.4	自消性	良好 ○

【0123】以下の表6に、本発明の比較例における積層体の評価結果を示す。 \* 【0124】

表6: 比較例(評価結果)

	表皮材層				発泡体層		難燃性	積層体の
	外観	風合	伸縮性	耐熱性	外観	発泡倍率	JIS D1201	成形性
①	×	×	×	○	○	19	易燃性	良好 ○
②	○	○	○	○	×	発泡せず	評価できず	評価不能
③	×	×	×	×	○	24	自消性	×
④	×	×	× 延びず	○	○	30	自消性	×
⑤	×	×	○	○	○	18	易燃性	×

【0125】以上、本発明を用いることにより、表皮材層および発泡体層の望ましい特性を損なわない、難燃性の優れた積層体を得られた。

【0126】

【発明の効果】本発明によれば、特定のポリプロピレン系樹脂および/またはポリオレフィン系エラストマーを用いて提供される、可塑化PVC代替となる表皮材層と、特定のポリオレフィン系樹脂の配合比率の樹脂組成

物の発泡体からなる発泡体層とが積層された積層体の両層に、窒素化合物およびリン化合物からなる混合難燃化合物を特定量含有させることにより、場合によっては、内装用骨材層をさらに積層させることによって、表皮材層および発泡体層の望ましい特性を損なうことなく難燃性を付与できるポリオレフィン系積層体および内装用に適した積層体を提供することができる。